



Title	Studies on Transition-Metal Catalyzed Addition of Organochalcogen Compounds to Alkynes
Author(s)	平井, 孝佳
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45822
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名 平 井 孝 佳

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学位記番号 第 19452 号

学位授与年月日 平成 17 年 3 月 25 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当

工学研究科分子化学専攻

学位論文名 Studies on Transition-Metal Catalyzed Addition of Organochalcogen Compounds to Alkynes

(遷移金属触媒を用いた有機カルコゲン化合物のアルキン類への付加反応に関する研究)

論文審査委員 (主査)

教授 神戸 宣明

(副査)

教授 安蘇 芳雄 教授 黒澤 英夫 教授 茶谷 直人

教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫

教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は遷移金属触媒を用いた有機カルコゲン化合物のアルキン類への付加反応に関する研究について述べたものであり、緒言、本論 4 章及び総括で構成されている。

緒言では本研究の背景と目的について述べている。

第 1 章では、白金触媒を用い、末端アルキン類に芳香族炭素官能基と硫黄官能基を一挙に導入するカーボチオレーション反応に於ける、炭素および硫黄官能基導入試薬について種々検討した結果、チオエステル (ArC(O)SAr) 以外に、芳香族ヨウ化物、あるいは芳香族トリフラーートと、 ArSM ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{SnBu}_3$) の組み合わせが高活性を示すことが明らかとなった。また、用いるアルキンの種類によっても反応効率が大きく影響を受け、Pd 触媒を用いた場合と同じ生成物であるチオエーテル (ArSAr') がかなりの量副生したが、チオエーテルの副生については、Pd 触媒を用いた場合とは異なる反応経路で生成していることを、量論反応の結果より明らかとした。

第 2 章では、導入する炭素官能基としてチエニル基、ピリジル基、フリル基など種々のヘテロ環構造を有する炭素官能基を導入する反応について検討した。その結果、導入する官能基の種類によって、適する試薬の組み合わせが大きく異なることが明らかとなった。例えば、チエニル基を導入する反応では、チオエステル、ヨードチオフェン、いずれの基質を用いても良好な收率でチエニルチオレーションが進行したが、3-ピリジル基を導入する反応系に於いては、3-ヨードピリジンと ArSK を用いる系が、検討した中では最良の結果を与えた。また、0 価白金に酸化的するとの知られているビニルスルフィドを基質として触媒反応を行った場合にもアルキン類のカーボチオレーションが進行することが明らかとなった。

第 3 章では、硫黄以外の第 16 族元素官能基の導入について試みた結果、酸素、テルル官能基を導入する手法を開発するには至らなかったが、セレン官能基の導入反応に関しては、セレノエステルを用いた場合、効率良くアルキン類のアリールセレノ化を達成することが可能となった。また、基質を選択することにより、アロイルセレノ化も可能であることが明らかとなった。更に、タンクステンランプを用いて可視光照射しつつ反応を行えば、アロイルセレノ

化体の生成は抑制され、アリールセレノ化体のみが選択的に得られるようになることも明らかとなった。

第4章では、カーボチオレーションによって合成されたビニルスルフィドの硫黄官能基が、Grignard 試薬との反応で、炭素官能基に変換可能であることを示し、用いる基質を工夫することにより、 π 共役系の拡張した化合物群も合成可能であることを示した。

以上、本研究により、末端アルキン類から、硫黄あるいはセレン官能基と種々の炭素官能基を合わせ持つ3置換アルケン類を位置および立体選択的に、容易に合成できることが明らかとなった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、遷移金属触媒を用いてアルキン類にカルコゲン元素官能基と炭素官能基を一举に導入する新反応の開発とその合成化学的応用を目的として行った研究の成果をまとめたものである。その主な成果は以下の通りである。

- (1) 第一章では、白金触媒を用いるアルキン類のカーボチオレーション反応について検討し、基質として芳香族ヨウ化物とチオラート塩を組み合わせて用いることにより、本反応が効率よく進行することを明らかにしている。また、本反応では、主生成物であるビニルスルフィドの他に、アルキンを組み込まないジアリールスルフィドが副生することを示すとともに、これらの生成経路について詳しく検討を加えている。
- (2) 第二章では、種々のチオエステルおよびチオラート塩を用いてカーボチオレーション反応を行い、この反応がアルキン類に様々なヘテロ芳香族環またはビニル基を導入する手法として、合成化学的に有用であることを示している。また、反応条件の最適化を行うとともにその適用範囲を明らかにし、ビニルスルフィドの効率的な合成手法として利用するまでの多くの重要な知見を示している。
- (3) 第三章では、硫黄以外のカルコゲン官能基として含セレン化合物の反応を検討し、セレンを含む官能基もアルキン類に導入できることを明らかにしている。また、本触媒系を利用すると、アロイルセレノ化も可能であることを示している。
- (4) 第四章では、本カーボチオレーション反応の合成化学的応用を目指し、パラジウム触媒を用いてビニルスルフィドのアリールチオ基をアリールグリニヤール試薬のアリール基で置換する反応について検討している。アリールチオ基を複数有する基質を用いると、拡張された π 共役系を有する化合物が合成できることを明らかにしている。以上のように、本研究では、ビニルカルコゲン化合物の位置および立体選択的な合成法を開発するとともに、その合成化学的応用面の開拓を行っている。この成果は、有機金属化学および有機合成化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。